

DOCKET NO: U 015758-0
SERIAL NO.: 10/533,732
GROUP NO.: 3754

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-104807
(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.Cl.

C08L 77/00
B32B 1/08
B32B 7/02
B32B 27/18
B32B 27/30
B32B 27/34
C08K 3/22
C08K 5/34
F16L 11/04
F16L 11/08

(21)Application number : 07-203271
(22)Date of filing : 09.08.1995

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD
(72)Inventor : MURAKAMI KOYO
ITO HIROAKI
OMI EIICHI
KODAMA TSUTOMU

(30)Priority

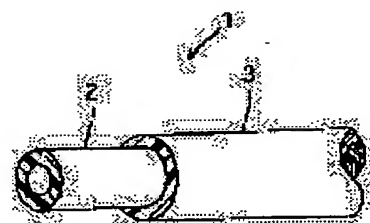
Priority number : 06189506 Priority date : 11.08.1994 Priority country : JP

(54) FUEL HOSE AND RESIN COMPOSITION THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an inexpensive, high-performance fuel hose free from any problem of safety during its production and having high adhesion strength.

CONSTITUTION: This fuel hose is made up of a tubular inner layer 2 made of a fluororesin and an outer layer 3 directly laminated on the outer peripheral surface of the inner layer 2 and made of a polyamide resin containing (A) 2-20wt.%, of at least one of a group II metal oxide and group II metal hydroxide based on the polyamide resin and (B) 0.5-10wt.%, of a carboxylic acid 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undecene-7 salt based on the polyamide resin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

05.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-104807

(43) 公開日 平成8年(1996)4月23日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	K K Z			
B 3 2 B 1/08		Z 9349-4F		
7/02	1 0 1	9349-4F		
27/18		D 9349-4F		
		Z 9349-4F		

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-203271

(22) 出願日 平成7年(1995)8月9日

(31) 優先権主張番号 特願平6-189506

(32) 優先日 平6(1994)8月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 村上 公洋

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海
ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 伊藤 弘昭

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海
ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 大海 栄一

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海
ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料ホースおよびそれに用いる樹脂組成物

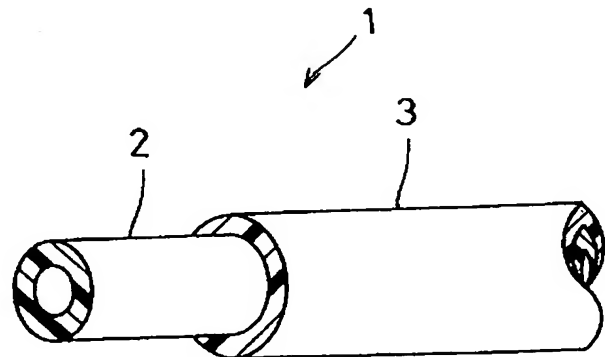
(57) 【要約】

【課題】製造上の安全性に問題がなく、高性能で接着強度が高い低コストの燃料ホースを提供する。

【解決手段】管状内層2と、この管状内層2の外周面に直接積層形成された外層3とを備えた燃料ホース1であって、上記管状内層2がフッ素樹脂を用いて形成され、上記外層3が、下記の(A)および(B)を含有するポリアミド樹脂から形成され、上記(A)の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、2～20重量部の範囲であり、上記(B)の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部の範囲に設定されている。

(A) 周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

(B) カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ[5・4・0]ウンデセン-7塩。



1: 燃料ホース

2: 管状内層

3: 外層

【特許請求の範囲】

【請求項1】 管状内層と、この管状内層の外周面に直接積層形成された外層とを備えた燃料ホースであって、上記内層がフッ素樹脂から形成され、上記外層が下記の(A)および(B)を含有するポリアミド樹脂から形成され、上記(A)の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、2～20重量部の範囲であり、上記(B)の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部の範囲に設定されたことを特徴とする燃料ホース。

(A) 周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

(B) カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

【請求項2】 管状内層もしくは外層のいずれか一方の層に導電性が付与されている請求項1記載の燃料ホース。

【請求項3】 上記周期律表のII族に属する金属の酸化物が、酸化マグネシウムである請求項1または2記載の燃料ホース。

【請求項4】 上記周期律表のII族に属する金属の水酸化物が、水酸化カルシウムである請求項1～3のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項5】 上記カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩が、ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩およびソルビン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩の少なくとも一方である請求項1～4のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項6】 フッ素樹脂から形成された管状内層の曲げ弾性率が、100～1700MPaの範囲である請求項1～5のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項7】 管状内層と、この管状内層の外周面に直接積層形成された外層とを備えた燃料ホースであって、上記内層が下記の(A)および(B)を含有するポリアミド樹脂から形成され、上記外層がフッ素樹脂から形成され、上記(A)の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、2～20重量部の範囲であり、上記(B)の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部の範囲に設定されたことを特徴とする燃料ホース。

(A) 周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

(B) カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

【請求項8】 管状内層もしくは外層のいずれか一方の層に導電性が付与されている請求項7記載の燃料ホース。

【請求項9】 上記周期律表のII族に属する金属の酸化物が、酸化マグネシウムである請求項7または8記載の

燃料ホース。

【請求項10】 上記周期律表のII族に属する金属の水酸化物が、水酸化カルシウムである請求項7～9のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項11】 上記カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩が、ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩およびソルビン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩の少なくとも一方である請求項7～10のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項12】 フッ素樹脂から形成された外層の曲げ弾性率が、100～1700MPaの範囲である請求項7～11のいずれか一項に記載の燃料ホース。

【請求項13】 ポリアミド樹脂に、下記の(A)および(B)が配合され、上記(A)の配合割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し2～20重量部の範囲であり、上記(B)の配合割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し0.5～10重量部の範囲に設定されていることを特徴とする樹脂組成物。

(A) 周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

(B) カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

【請求項14】 上記周期律表のII族に属する金属の酸化物が、酸化マグネシウムである請求項13記載の樹脂組成物。

【請求項15】 上記周期律表のII族に属する金属の水酸化物が、水酸化カルシウムである請求項13または14記載の樹脂組成物。

【請求項16】 上記カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩が、ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩およびソルビン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩の少なくとも一方である請求項13～15のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自動車等の燃料配管に用いられる燃料ホースおよびこれに用いられる樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、自動車等の燃料配管に用いられる燃料ホースは、ゴムや樹脂から形成された種々の層を組み合わせた多層構造となっている。この多層構造の燃料ホースのなかでも、図5に示すような、内層2がフッ素樹脂から形成され、この内層2の外周面にポリアミド樹脂製外層3aが直接積層形成された2層構造の燃料ホース1aが採用されている。すなわち、フッ素樹脂は、薬品およびガソリン等に対する耐腐食性を有するとともに、ガソリンが酸化されて生成するサワーガソリンに対

する耐性（耐サワーガソリン性）に優れているため、燃料と直接接するホース内層の形成材料として最適である。また、ポリアミド樹脂は、耐薬品性、耐熱性の諸特性に優れ、さらに耐摩耗性や成形性に優れるため、ホース外層の形成材料として最適である。このように、種々特性に優れるフッ素樹脂とポリアミド樹脂とを用いて製造された2層構造の燃料ホースは、他の構成の燃料ホースに比べて高性能で長寿命なものである。

【0003】このフッ素樹脂製内層およびポリアミド樹脂製外層を備えた2層構造の燃料ホースの製造に際して、フッ素樹脂の表面にプラズマ処理等の特殊な接着処理が行われる。これは、フッ素樹脂が難接着性であるため、接着剤による処理では、十分な接着強度が得られず、実用的な構造強度を有する燃料ホースとすることが困難だからである。また、さらに高い接着強度を必要とする場合は、上記特殊な接着処理後にウレタン系接着剤等の接着剤を用いた処理が行われる。上記特殊な接着処理としては、ナトリウム錯体処理等の湿式条件下で行われる活性化処理や、コロナ放電処理やグロー放電等のプラズマ処理（例えば、特開平2-107371号公報）の乾式処理があげられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のような特殊な接着処理およびこれに続いて行われる接着剤による接着処理により、フッ素樹脂製内層とポリアミド樹脂製外層とを強固に接着することができるようになり、実用的な燃料ホースの製造が可能となる。しかしながら、このような特殊な接着処理および接着剤による接着処理を経て製造される燃料ホースは、種々の問題を有する。まず第一に、これらの処理を施すことにより、製造工程が著しく煩雑となって製造効率が低下し、この結果、得られる燃料ホースのコストが高いものとなる。また、上記ナトリウム錯体処理において用いられるナトリウム錯体溶液や樹脂用接着剤の溶解に使用する有機溶媒等は、人体に有害であるため、安全性の問題もある。そして、プラズマ処理を行うためには、プラズマ発生装置や高度の真空度を保持するためのチャンバー等の特殊な設備や装置を必要とするため、プラズマ処理を経て得られる燃料ホースのコストは一層高いものとなる。

【0005】このように、従来の燃料ホースは、製造する際の安全性に問題があるうえ、コストが高いという問題がある。しかしながら、前述のように、フッ素樹脂製内層およびポリアミド樹脂製外層からなる燃料ホースは、高性能であるため、上記両樹脂の接着性の問題を改善し、製造上の問題やコスト面での問題を解決することが強く望まれている。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、製造上の安全性に問題がなく、高性能で層間の接着強度が高い低コストの燃料ホースおよびこれに用いる樹脂組成物の提供をその目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、管状内層と、この管状内層の外周面に直接積層形成された外層とを備えた燃料ホースであって、上記内層がフッ素樹脂から形成され、上記外層が下記の（A）および（B）を含有するポリアミド樹脂から形成され、上記（A）の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、2～20重量部の範囲であり、上記（B）の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部の範囲に設定された燃料ホースを第1の要旨とする。

（A）周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

（B）カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

【0008】また、管状内層と、この管状内層の外周面に直接積層形成された外層とを備えた燃料ホースであって、上記内層が下記の（A）および（B）を含有するポリアミド樹脂から形成され、上記外層がフッ素樹脂から形成され、上記（A）の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、2～20重量部の範囲であり、上記（B）の含有割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し、0.5～10重量部の範囲に設定された燃料ホースを第2の要旨とする。

（A）周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

（B）カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

【0009】そして、本発明は、ポリアミド樹脂に、下記の（A）および（B）が配合され、上記（A）の配合割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し2～20重量部の範囲であり、上記（B）の配合割合が、上記ポリアミド樹脂100重量部に対し0.5～10重量部の範囲に設定されている樹脂組成物を第3の要旨とする。

（A）周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

（B）カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

【0010】

【発明の実施の形態】すなわち、本発明者らは、上記課題を解決するために、プラズマ処理等の従来の特殊な接着処理および接着剤による接着処理の改良ではなく、燃料ホースの構成材料である樹脂組成物を中心に検討し、フッ素樹脂とポリアミド樹脂との接着性の改善を行った。そして、様々な組成や添加剤を配合した樹脂組成物を試作したところ、特定の金属酸化物および金属水酸化物の少なくとも一方（A）と、カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩（B）とを特定の割合で含有するポリアミド樹脂は、フッ素樹脂

に対して優れた接着性を有することを突き止めた。そこで、この特殊な添加剤を含有するポリアミド樹脂と、通常のフッ素樹脂とを用いて燃料ホースを製造すると、プラズマ処理等の特殊な接着処理や接着剤を用いた接着処理を必要とすることなく、フッ素樹脂製内層とポリアミド樹脂製外層とを強固に接着させることが可能となることを見出し本発明に到達した。特に、上記(A)成分のなかでも、反応効率の高さから、金属酸化物として酸化マグネシウムを用いることが好ましく、金属水酸化物として水酸化カルシウムを用いることが好ましい。さらに、上記(B)成分であるカルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩として、フッ素樹脂に対する一層の接着性向上の観点から、特に、ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩、ソルビン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩を用いることが好ましい。

【0011】そして、上記特殊な添加剤を含有するポリアミド樹脂と、フッ素樹脂とを用いて得られた燃料ホースとして、上記のフッ素樹脂製内層と特殊なポリアミド樹脂製外層とを備えた構成の燃料ホース以外に、特殊なポリアミド樹脂製内層とこのポリアミド樹脂製内層の外周面に、フッ素樹脂製外層が形成された、すなわち、上記構成材料とは互いに逆の材料を用いて形成された燃料ホースであっても、フッ素樹脂およびポリアミド樹脂がそれぞれ有する優れた特性を生かし、しかも両層同士を強固に接着させることが可能であることを見出し本発明に到達した。

【0012】さらに、これら構造を有する燃料ホース、フッ素樹脂製内層とポリアミド樹脂製外層を備えた構造、ポリアミド樹脂製内層とフッ素樹脂製外層を備えた構造のそれぞれの燃料ホースにおいて、内層もしくは外層のいずれか一方の層に導電性を付与すると、ホース内の燃料の流動により生ずる静電気に起因したスパークの発生による車両火災の発生を防止することができ一層好ましいものである。

【0013】また、上記フッ素樹脂製内層、あるいはフッ素樹脂製外層において、その曲げ弾性率を100~1700MPaに設定すると、可撓性に優れ、ホース配管時の取り付け性およびシール性に優れるようになる。

【0014】つぎに、本発明の燃料ホースについて詳しく説明する。

【0015】本発明の燃料ホースの構成としては、二通りの形態があげられる。まず、フッ素樹脂から形成された管状内層と、この管状内層の外周面にポリアミド樹脂から形成された外層とを備えた多層構造のホースである第1の燃料ホースについて述べる。

【0016】上記管状内層の形成材料であるフッ素樹脂は、特に制限されるものではなく、燃料ホースの分野で一般に用いられるものを使用することができる。このよ

うなフッ素樹脂のなかで、フッ化ビニリデンの含有量が少ないものが好ましい。これは、フッ素樹脂のフッ化ビニリデンの含有量が高いと、ガソリン等の燃料に添加剤(清浄剤等)として配合されるアミン系化合物等によりフッ素樹脂製内層に腐食が発生するおそれがあるからである。このような、フッ化ビニリデン含有量が少ないフッ素樹脂としては、例えば、フッ化ビニリデンを全く含有しないフッ素樹脂として、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)等があげられる。この他に、フッ化ビニリデン含有量が少ないフッ素樹脂としては、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニリデンとフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体とのグラフト重合体において、フッ化ビニリデンの含有量を60モル%以下としたものがあげられる。これらは、単独であるいは2種類以上併用することができる。また、これらフッ素樹脂にアクリル系エラストマーを混合したものを使用することもできる。上記フッ素樹脂のなかでも、フッ化ビニリデンの含有量の少ないものが好ましいという点から、ETFE、PTFE、FEP、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(モル比=2/6/2)等を用いることが好ましい。

【0017】そして、上記フッ素樹脂において、その曲げ弾性率が100~1700MPaのものを使用することが好ましい。一般に、フッ素樹脂は、剛性が高く、上記のようなフッ化ビニリデンの含有量が少ないものは、特にその傾向が強い。このような剛性が高いフッ素樹脂を用いて形成された燃料ホースは、例えば、自動車のエンジンルームに配管する時、任意の形状に沿った取り付けが困難となったり、この燃料ホースと嵌合連結するパイプ等との嵌合性がわるくなってシール性が低下するおそれがある。しかし、上記特定の範囲の曲げ弾性率のフッ素樹脂を用いれば、このような不都合を解決することが可能となる。なお、上記曲げ弾性率の特に好ましい範囲は、100~1300MPaである。この範囲であれば、燃料ホースの取り付け性やシール性等の特性が著しく向上するようになる。

【0018】つぎに、上記管状内層の外周面に直接積層形成される外層の形成材料であるポリアミド樹脂について説明する。このポリアミド樹脂は、2種類の特殊な添加剤を含有するものである。

【0019】上記ポリアミド樹脂としては、特に制限す

るものではなく、従来から燃料ホースの分野で一般的に使用されているものがあげられる。例えば、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、またはこれらの共重合体、混合物が好適に使用される。そして、柔軟性付与を目的として、上記ポリアミド樹脂に可塑剤やエラストマーを配合したもの、あるいは上記ポリアミド樹脂とポリエーテル、ポリエステルを共重合したものを使用することも可能である。このなかでも、耐凍結防止剤性の理由から、ナイロン11、ナイロン12が好ましい。

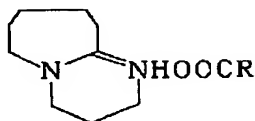
【0020】そして、上記ポリアミド樹脂には、下記に示す(A)および(B)の2種類の添加剤が配合される。

(A) 周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方。

(B) カルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩。

【0021】上記(A)の周期律表のII族に属する金属の酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム(CaO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ベリリウム(BeO)があげられる。これらは、単独でもしくは2種類以上併せて用いられる。このなかでも、反応効率の高さから、酸化マグネシウム(MgO)を用いることが好ましい。

*



… (1)

上記式(1)において、Rは、



または $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-$ である。

【0026】上記カルボン酸DBU塩としては、ナフトエ酸DBU塩あるいはソルビン酸DBU塩が好ましい。これらは、単独であるいは併用することが可能である。このようなカルボン酸成分がナフトエ酸あるいはソルビン酸のものを使用すると、ポリアミド樹脂のフッ素樹脂に対する接着性がさらに優れるようになる。

【0027】また、上記カルボン酸DBU塩のポリアミド樹脂への配合割合は、ポリアミド樹脂100部に対し、0.5~10部の範囲であり、好ましくは1~5部の範囲である。すなわち、配合割合が、0.5部未満であると、カルボン酸DBU塩の効果が奏されず、フッ素樹脂との接着性が充分なものとはならないからである。逆に、10部を超えて配合すると、ポリアミド樹脂製外層の機械的強度が劣るようになる。

【0028】そして、ポリアミド樹脂への上記(A)および(B)の2種類の添加剤の配合は、ポリアミド樹脂を200~270℃に加熱して溶融状態とし、一般的な

*【0022】また、上記(A)の周期律表のII族に属する金属の水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム[Ca(OH)₂]、水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]、水酸化亜鉛[Zn(OH)₂]、水酸化ベリリウム[α-Be(OH)₂、β-Be(OH)₂]があげられる。これらは、単独であるいは2種類以上併せて用いられる。このなかでも、反応効率の高さから水酸化カルシウム[Ca(OH)₂]を用いることが好ましい。

10 【0023】そして、上記周期律表のII族に属する金属の酸化物および周期律表のII族に属する金属の水酸化物の少なくとも一方(A)の配合割合は、ポリアミド樹脂100重量部(以下「部」と略す)に対し、2~20部、好ましくは4~15部の範囲である。すなわち、上記(A)の配合割合が、2部未満であると、ポリアミド樹脂のフッ素樹脂に対する接着性の向上が不充分となり、逆に20部を超えて配合すると、ポリアミド樹脂の機械的強度が劣るようになるからである。

20 【0024】一方、上記(B)のカルボン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩(以下「カルボン酸DBU塩」という)は、下記の一般式(1)で表されるものである。

【0025】

【化1】

樹脂混練機を用いて行われる。この樹脂混練機としては、二軸混練押出機を用いることが好ましい。

【0029】このように、ポリアミド樹脂に上記(A)および(B)の特殊な添加剤を配合すると、ポリアミド樹脂とフッ素樹脂との接着性が著しく向上するようになって、プラズマ処理等の特殊な接着処理および接着剤を用いた接着処理を施すことなく、ポリアミド樹脂がフッ素樹脂に強固に接着するようになる。これが、本発明の最大の特徴である。この接着性の発現の原因については明らかではないが、本発明者らは、本発明に関する一連の研究により得た知見にもとづき、つぎのように推察している。すなわち、フッ素樹脂へのポリアミド樹脂の接着は、両樹脂が熱可塑性樹脂であることから、通常、加熱溶融状態で行われる。この加熱溶融状態での接着時に、両樹脂の界面において、フッ素樹脂分子骨格からフッ素原子がフッ酸(HF)として離脱し、この離脱に伴いフッ素樹脂分子骨格中に二重結合が生成する。そして、上

記フッ酸(HF)は、予め配合されたポリアミド樹脂中の上記金属酸化物や金属水酸化物(A)と反応し、トラップされて安定化する。この安定化作用により、フッ素樹脂中のフッ酸(HF)の濃度が一定以下に保たれ、フッ素樹脂分子骨格からのフッ素原子の離脱が連続的に起こり、これに伴い、分子骨格中の二重結合の生成も連続的に起こるようになる。そして、このフッ素樹脂分子骨格で生成する二重結合が、ポリアミド樹脂中に配合されたカルボン酸DBU塩(B)の作用により、ポリアミド樹脂分子骨格と架橋するようになり、この結果、両樹脂が接着するようになることが推察される。つまり、本発明において、フッ素樹脂とポリアミド樹脂との接着性は、上記金属酸化物等(A)によるフッ素樹脂分子骨格中の二重結合の生成促進と、上記カルボン酸DBU塩(B)による上記二重結合の上記両樹脂間の架橋反応の促進という、二段階の過程を経て発現するものと考えられる。

【0030】このような特殊な添加剤(A)および(B)をポリアミド樹脂に配合した樹脂組成物は、フッ素樹脂との接着性に優れるという特有の利点を有し、かつ耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性、成形性等というポリアミド樹脂本来の特性も兼ね備えるものである。したがって、この樹脂組成物は、本発明の燃料ホースの製造に用いることができる他、フッ素樹脂とポリアミド樹脂とを接着して製造される樹脂製品への適用も可能である。この樹脂組成物の適用により、樹脂製品の製造効率を向上させ、コストの低減に寄与することが可能となる。

【0031】また、上記管状内層を形成するフッ素樹脂、あるいは、外層を形成する特殊な添加剤を配合したポリアミド樹脂のいずれか一方には、燃料(ガソリン等)がホース内部を流れた際に発生する静電気を逃がす目的で、導電性を付与することが好ましい。上記各樹脂への導電性の付与は、例えば、導電剤を配合することにより、その目的を達成することができる。上記導電剤としては、カーボンブラック、微細なステンレス繊維等があげられる。そして、導電剤の配合割合は、フッ素樹脂100部、あるいはポリアミド樹脂100部に対し、0.5~16部の範囲に設定することが好ましい。この範囲で導電剤を配合すると、得られる燃料ホースの、導電性を付与した層の体積抵抗率が $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下となって、発生する静電気をホース外部に放電して逃がすことが可能となる。この結果、静電気による燃料への引火等の事故を未然に防止することが可能となる。

【0032】なお、上記燃料ホースは、上記特殊な接着処理や接着剤による接着処理を行わずに製造することができるが、これらの処理を併用して製造してもよい。これは、プラズマ処理等の接着処理によっても、フッ素樹脂分子骨格から強制的にフッ素原子の離脱が行われ、二重結合の生成が促進されるからである。したがって、これらの処理と併用することにより、ポリアミド樹脂とフッ素樹脂とをさらに強く接着させることが可能となり、

接着強度に優れた燃料ホースを製造することができるようになる。

【0033】つぎに、第1の燃料ホースの製造について説明する。

【0034】第1の燃料ホースは、上記材料を用い、例えば、つぎのようにして作製される。すなわち、まず、フッ素樹脂(必要に応じて導電剤を配合)と、上記特殊な添加剤(A)および(B)を配合したポリアミド樹脂(必要に応じて導電剤を配合)とを準備する。そして、2層クロスヘッドを備えた2層押出機を用い、220~300℃の条件、好ましくは250~300℃の条件で上記フッ素樹脂およびポリアミド樹脂を同時押出して、フッ素樹脂製内層の外周面にポリアミド樹脂製外層を直接積層形成する。前述のように、この押出成形時に、ポリアミド樹脂がフッ素樹脂に強固に接着する。この両樹脂層の接着力は、1~3N/mmの範囲であり、これは、燃料ホースとして十分な強さのものである。なお、本発明の燃料ホースの製造において、上記共押出成形後に、ホースに対して熱処理を行ってもよい。この熱処理により、フッ素樹脂製内層とポリアミド樹脂製外層との接着がさらに強固なものとなる。この熱処理の条件は、通常100~180℃×10~60分、好ましくは120~160℃×30~60分である。このようにして、図1に示すような、フッ素樹脂製管状内層2と、この管状内層2の外周面に直接積層形成されたポリアミド樹脂製外層3とを備えた燃料ホース1(第1の燃料ホース)を得ることができる。この2層構造の燃料ホース1において、管状内層2の厚みは、通常0.05~1.0mmの範囲に、好ましくは0.1~0.5mmに設定される。また、上記外層3の厚みは、通常0.5~4.0mmの範囲に、好ましくは0.5~2.0mmに設定される。このように、外層に対して管状内層の厚みを薄くすることにより、コストが高いフッ素樹脂の使用量を節約することができる。

【0035】そして、第1の燃料ホースは、上記の2層構造のものに限定されず、ポリアミド樹脂製外層の外周に、補強糸を用いて補強糸層を形成したり、ゴムや軟質樹脂を用いて補強層や外皮層を形成し、3層以上の多層構造の燃料ホースとしてもよい。

【0036】上記多層構造の燃料ホースとしては、図2に示すような、ポリアミド樹脂製外層3の外周面に補強層4が形成された3層構造の燃料ホース等があげられる。図において、図1と同一部分には同一符号を付している。この補強層4を形成することにより、上記2層構造の燃料ホースが備える耐サワーガソリン性等の基本特性に加え、耐火炎性や耐チップング性を備えるようになる。この補強層4は、ゴムや軟質樹脂を用いて形成されるものであり、上記ゴムとしては、例えば、クロロスルホン化ポリエチレンゴム(CSM)、クロロブレンゴム(CR)、ニトリル・塩化ビニルゴム(NBR・PV

C)、エビクロルヒドリンゴム(CO, ECO)、エチレンプロピレンゴム(EPM, EPDM)があげられ、単独でもしくは2種類以上併用される。このなかでも、耐火炎性、耐オゾン性の理由からCSM, NBR・PVC, CO, ECO, EPM, EPDMが好ましい。また、上記軟質樹脂としては、ウレタン系、オレフィン系、ニトリル系、アミド系等の熱可塑性エラストマーをあげることができる。このなかでも、耐候性の理由からアミド系の熱可塑性エラストマーを使用することが好ましい。この補強層4は、例えば、内層2と外層3とを押出成形する際に、押出成形機を用いて補強層4を同時に押出して、ついで通常のゴム加硫の条件で加硫することにより形成することができる。この加硫の条件は、通常150~180℃×20~60分である。また、この補強層4の厚みは、通常0.5~5.0mmの範囲に、好ましくは0.5~3.0mmの範囲に設定される。

【0037】また、他の多層構造の燃料ホースとしては、図3に示すような、ポリアミド樹脂製外層3の外周に補強糸層5が形成され、この外周に外皮層6が形成されている4層構造の燃料ホースがあげられる。このように、補強糸層5を形成すると、燃料ホースの耐圧性が向上するようになる。この補強糸層5は、麻や綿等の天然素材の糸や、ポリエステル糸、ビニロン糸等の合成糸、あるいはワイヤー等の金属製糸を用いて形成される。このなかでも、強度や軽量性の理由からポリエステル糸、ビニロン糸等の合成糸が好ましい。この補強糸層5は、2層構造の燃料ホースを作製した後、編組機を用いて形成することができる。そして、この補強糸層5の外周に、ゴムや軟質樹脂を押出成形機により押出して加硫することにより外皮層6を形成することができる。なお、この外皮層6の形成材料であるゴムや軟質樹脂は、上記補強層と同様のものを使用することができ、また上記加硫の条件も、通常のゴム加硫と同様の条件である。また、外皮層6の厚みは、通常0.5~5.0mmの範囲、好ましくは0.5~3.0mmの範囲に設定される。

【0038】そして、第1の燃料ホースの他の多層構造の例としては、図4に示すような、フッ素樹脂製内層とポリアミド樹脂製外層とからなる2層構造の燃料ホースの外周に、補強層4、補強糸層5、外皮層6を順次積層形成した5層構造の燃料ホースがあげられる。この5層構造の燃料ホースは、耐火炎性、耐チップ性、耐圧性の全ての特性を備えるようになる。また、この5層構造の燃料ホースは、上記の押出成形機や編組機を用いて作製することができ、また補強層4、補強糸層5、外皮層6の形成材料や厚みも、前述の3層構造および4層構造の燃料ホースと同様である。

【0039】つぎに、前述のフッ素樹脂製内層と、この内層と外周面に形成されたポリアミド樹脂製外層を備えた多層構造の燃料ホース(第1の燃料ホース)以外の形

態を有する他の燃料ホース(第2の燃料ホース)について述べる。

【0040】この燃料ホース(第2の燃料ホース)は、特殊な添加剤が配合されたポリアミド樹脂から形成された管状内層と、この管状内層の外周面にフッ素樹脂から形成された外層とを備えた多層構造のホースである。すなわち、この第2の燃料ホースは、前述の第1の燃料ホースの構成(フッ素樹脂製内層と、この内層の外周面に形成されたポリアミド樹脂製外層)において、内層の形成材料と外層の形成材料とを逆に使用してなる燃料ホースである。

【0041】この燃料ホース(第2の燃料ホース)において、管状内層の形成材料である特殊な添加剤を配合したポリアミド樹脂からなる樹脂組成物、および、上記管状内層の外周面に直接積層形成される外層の形成材料であるフッ素樹脂としては、それぞれ、前述の燃料ホース(第1の燃料ホース)と同様の材料が用いられる。

【0042】そして、前記第1の燃料ホースと同様、上記ポリアミド樹脂製管状内層、もしくは、フッ素樹脂製外層のいずれか一方の層に、燃料(ガソリン等)がホース内部を流れた際に発生する静電気を逃がす目的で、導電性を付与してもよい。上記フッ素樹脂、あるいは上記ポリアミド樹脂に導電性を付与する材料としては前述の燃料ホースと同様のものが用いられ、かつ、その材料の配合量も、前述の燃料ホースと同様に設定される。

【0043】そして、この燃料ホース(第2の燃料ホース)は、前述の燃料ホース(第1の燃料ホース)と同様に製造される。すなわち、2層クロスヘッドを備えた2層押出機を用い、前記と同様の条件で上記フッ素樹脂およびポリアミド樹脂とを同時に押出して、ポリアミド樹脂製内層の外周面にフッ素樹脂製外層を直接積層形成する。このようにして、フッ素樹脂製内層と、この内層の外周面に形成されたポリアミド樹脂製外層とを備えた構造の燃料ホース(第2の燃料ホース)が製造される。

【0044】したがって、このようにして製造される燃料ホース(第2の燃料ホース)における、ポリアミド樹脂組成物製管状内層と、フッ素樹脂製外層との接着機構は、当然、前述の第1の燃料ホースと同様に考えられる。

【0045】そして、この燃料ホース(第2の燃料ホース)の各厚みについては、前述の燃料ホース(第1の燃料ホース)と同様、ポリアミド樹脂製管状内層の厚みは、通常、0.5~4.0mmの範囲に、好ましくは0.5~2.0mmに設定される。また、上記外層の厚みは、通常、0.05~1.0mmの範囲に、好ましくは0.1~0.5mmに設定される。

【0046】そして、この燃料ホース(第2の燃料ホース)は、上記の2層構造のものに限定されず、前述の第1の燃料ホースのように、フッ素樹脂製の外層の外周に、補強糸を用いて補強糸層を形成したり、ゴムや柔軟

な樹脂を用いた補強層や外皮層を形成した、3層以上の多層構造の燃料ホースとしてもよい。

【0047】このような多層構造の燃料ホース（第2の燃料ホース）としては、前述の燃料ホース（第1の燃料ホース）の場合と同様、外周面に補強層が形成されたものがあげられる。この際の材料、補強層の厚み、製造条件等も、前述の燃料ホースと同様である。

【0048】また、上記多層構造の燃料ホースとして、補強糸層を形成した燃料ホースとしては、前述の燃料ホースのように、フッ素樹脂製の外層の外周に補強糸層を介して外皮層が形成された4層構造の燃料ホースがあげられる。上記補強糸層の材料は上記と同様のものがあげられ、補強糸層の厚みも前述の多層構造の燃料ホースと同様に設定される。

【0049】そして、この第2の燃料ホースの他の例として、前記第1の燃料ホースと同様、ポリアミド樹脂製の管状内層とフッ素樹脂製の外層に加えて、補強層、補強糸層、外皮層からなる5層構造の燃料ホースもあげられる。このような組合わせの燃料ホースは、耐火炎性、耐チッピング性、耐圧性の全ての特性を兼ね備えるようになる。このような5層構造の燃料ホースは、上記の押成形機や編組機を組み合わせることにより作製することができる。また、補強層、補強糸層、外皮層の各層の厚みも、上記3層構造および4層構造の燃料ホースと同様である。

【0050】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0051】（1）まず、フッ素樹脂製管状内層の外周面に、ポリアミド樹脂製外皮層が形成された第1の燃料ホースについて述べる。

【0052】

【実施例1】まず、後記の表1に示す材料および条件に

より、フッ素樹脂製内層およびポリアミド樹脂製外皮層からなる2層構造の燃料ホースを作製した。すなわち、ポリアミド樹脂（ナイロン11）に、可塑剤、酸化マグネシウム、ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩を配合し、ラボブラストミル（モデル80C100、東洋精機社製）を用いて230℃で混練を行い、外層形成用のポリアミド樹脂を調製した。このポリアミド樹脂と、内層形成用のフッ素樹脂（ネオフロンEP521、ダイキン社製）とを用い、クロスヘッド構造を有する樹脂用2層共押出機により、300℃で内層と外層を同時に押出成形して、2層構造の燃料ホース（内径：6mm、総厚み：1mm）を作製した。

【0053】つぎに、同表に示す材料および条件で、上記2層構造のホースの外周に、押出機および編組機を用い、補強層、補強糸層、外皮層を順次積層形成し、図4に示すような5層構造の燃料ホースを作製した。なお、上記補強層および外皮層の形成の際の加硫条件は、150℃×30分である。

【0054】

【実施例2～20、比較例1～4】後記の表1～表4に示す材料および条件で、実施例1と同様の操作を行い、2層構造のホースを作製した。そして、実施例10では、このまま2層構造の燃料ホースとし、また実施例11では、前述の方法により補強層を形成して3層構造の燃料ホースを作製した。これ以外の実施例、比較例では、上記実施例1と同様にして5層構造の燃料ホースを作製した。なお、実施例9において、ポリアミド樹脂に可塑剤等を配合して混練する際の温度条件は、270℃とした。

【0055】

【表1】

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
内 層	フッ素樹脂種類	F1	F2	F1	F2	F2	F2	F2
	厚み (mm)	0.13	0.20	0.13	0.20	0.20	0.20	0.20
	曲げ弾性率(MPa)	1100	270	1100	270	270	270	270
外 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	7.5	7.5	—	—	7.5	—	—
	エラストマー *2 (phr)	—	—	25	25	25	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	5	5	5	5	5	10	15
	水酸化カルシウム (phr)	—	—	—	—	—	—	—
	加水分解DBU塩 (phr) *3	2	2	2	2	2	5	5
	厚み (mm)	0.87	0.80	0.87	0.80	0.80	0.80	0.80
	補強層 *4	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	補強糸層 *5	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
外 皮 層	*4	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

F1 : エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ネオフロンEP521, ダイキン社製)

F2 : フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11 : ナイロン11

*1 : n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2 : マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3 : ナフトエ酸の1・8-ジアザビスクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

*4 : エピクロロヒドリン製

*5 : ポリエステル系製

		実 施 例						
		8	9	10	11	12	13	14
内 層	フッ素樹脂種類	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F2
	厚み (mm)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	曲げ弾性率 (MPa)	270	270	270	270	270	270	270
外 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA6	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) #1	—	20	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	エラストマー #2 (phr)	25	—	25	25	25	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	5	5	5	5	2	20	—
	水酸化カルシウム (phr)	5	—	—	—	—	—	2
	加圧/酸DBU塩 #3 (phr)	2	2	2	2	2	2	2
	厚み (mm)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	補強層 #4	有り	有り	無し	無し	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	—	—	0.9	0.9	0.9
補強糸層 #5		有り	有り	無し	無し	有り	有り	有り
外皮層 #4		有り	有り	無し	#6	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	—	1.8	0.9	0.9	0.9

F2：フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11：ナイロン11

PA6：ナイロン6

*1：n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2：マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3：ナフトエ酸の1・8-ジアザビスクロ [5・4・0] ウンデセン-7塩

*4：エピクロロヒドリン製

*5：ポリエステル糸製

*6：クロロスルホン化ポリエチレン製 (実施例11のみ)

【0057】

【表3】

		実 施 例					
		15	16	17	18	19	20
内 層	フッ素樹脂種類	F2	F2	F2	F3	F4	F2
	厚み (mm)	0.2	0.2	0.2	0.50	0.10	0.20
	曲げ弾性率(MPa)	270	270	270	100	1700	270
外 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	エラストマー *2 (phr)	25	25	25	25	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	—	2	2	5	5	5
	水酸化カルシウム (phr)	20	—	—	—	—	—
	加酸D B U塩 *3 (phr)	2	0.5	10	2	2	2 *7
	厚み (mm)	0.80	0.80	0.80	0.50	0.90	0.80
	補強層 *4	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	補強糸層 *5	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	外皮層 *4	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

F2：フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

F3：フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV200G, 3M社製)

F4：エチレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体 (ヘイラー500, アウジモント社製)

PA11：ナイロン11

*1：n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2：マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3：ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

*4：エビクロルヒドリン製

*5：ポリエステル糸製

*7：ソルビン酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

		比較例			
		1	2	3	4
内層	フッ素樹脂種類	F2	F2	F2	F2
	厚み (mm)	0.20	0.20	0.20	0.20
	曲げ弾性率(MPa)	270	270	270	270
外層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	—	—	7.5	7.5
	エラストマー (phr) *2	—	—	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	—	25	5	—
	水酸化カルシウム (phr)	—	—	5	—
	加水/酸DBU塩 *3 (phr)	—	15	—	5
	厚み (mm)	0.80	0.80	0.80	0.80
	補強層 *4	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.90	0.90	0.90	0.90
	補強糸層 *5	有り	有り	有り	有り
	外皮層 *4	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9

F2 : フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11 : ナイロン11

*1 : n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2 : マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3 : ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

*4 : エピクロルヒドリン製

*5 : ポリエステル糸製

【0059】

【実施例21～24】つぎに、管状内層形成材料もしくは外層形成材料のいずれか一方にカーボンブラックを配合することにより、内層もしくは外層のいずれか一方の層に導電性を付与した燃料ホースを作製した。すなわち、下記の表5に示す材料および条件で、前記実施例1と同様の操作を行い、2層構造のホースを作製した。続

いて、前記実施例1と同様にして5層構造の燃料ホースを作製した。また、繊維補強層はブレード編みによって形成した。上記導電性を付与した層の体積抵抗率は、JIS K 6911に準じて測定した。

【0060】

【表5】

		実 施 例			
		2 1	2 2	2 3	2 4
内 層	フッ素樹脂種類	F 1	F 2	F 1	F 2
	カーボンブラック (部)	5	8	—	—
	厚み (mm)	0.13	0.20	0.13	0.20
	曲げ弾性率(MPa)	1100	270	1100	270
	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^6	10^3	10^{12}	10^{12}
外 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	7.5	7.5	—	—
	エラストマー *2 (phr)	—	—	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	5	5	5	5
	水酸化カルシウム (phr)	—	—	—	—
	カルボン酸DBU塩 (phr) *3	2	2	2	2
	カーボンブラック (部)	—	—	5	8
	厚み (mm)	0.87	0.80	0.87	0.80
	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{12}	10^{12}	10^7	10^4
	補 強 層 *4	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9
	補強糸層 *5	有り	有り	有り	有り
外 皮 層	*4	有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9

F 1 : エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ネオフロンEP521, ダイキン社製)

F 2 : フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11 : ナイロン11

*1 : n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2 : マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3 : ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ [5・4・0] ウンデセン-7塩

*4 : エピクロヒドリン製

*5 : ポリエステル系製

【0061】(2) つぎに、ポリアミド樹脂製管状内層の外周面に、フッ素樹脂製外層が形成された燃料ホース (第2の燃料ホース) について述べる。

【0062】

【実施例25】まず、後記の表6に示す材料および条件により、ポリアミド樹脂製内層およびフッ素樹脂製外層からなる2層構造の燃料ホースを作製した。すなわち、ポリアミド樹脂 (ナイロン11) に、可塑剤、酸化マグネシウム、ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ [5・4・0] ウンデセン-7塩を配合し、ラボプラストミル (モデル80C100, 東洋精機社製) を用いて230℃で混練を行い、内層形成用のポリアミド樹脂を調製した。このポリアミド樹脂と、外層形成用のフッ素樹脂 (ネオフロンEP521, ダイキン社製) とを用い、クロスヘッド構造を有する樹脂用2層共押出機により、3

00℃で内層と外層を同時に押出成形して、2層構造の燃料ホース (内径: 6mm, 総厚み: 1mm) を作製した。

【0063】つぎに、同表に示す材料および条件で、上記2層構造のホースの外周に、押出機および編組機を用い、補強層、補強糸層、外皮層を順次積層形成し、図4に示すような5層構造の燃料ホースを作製した。なお、上記補強層および外皮層の形成の際の加硫条件は、150℃×30分である。

【0064】

【実施例26~44, 比較例5~8】後記の表6~表9に示す材料および条件で、実施例25と同様の操作を行い、2層構造のホースを作製した。そして、実施例34では、このまま2層構造の燃料ホースとし、また実施例35では、前述の方法により補強層を形成して3層構造

の燃料ホースを作製した。これ以外の実施例、比較例で *℃とした。
 は、上記実施例 1 と同様にして 5 層構造の燃料ホースを 【0065】
 作製した。なお、実施例 33 において、ポリアミド樹脂 【表 6】
 に可塑剤等を配合して混練する際の温度条件は、270*

		実 施 例						
		25	26	27	28	29	30	31
内 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) #1	7.5	7.5	—	—	7.5	—	—
	エラストマー #2 (phr)	—	—	25	25	25	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	5	5	5	5	5	10	15
	水酸化カルシウム (phr)	—	—	—	—	—	—	—
	カルボ酸 DBU 塩 #3 (phr)	2	2	2	2	2	5	5
	厚み (mm)	0.87	0.80	0.87	0.80	0.80	0.80	0.80
外 層	フッ素樹脂種類	F1	F2	F1	F2	F2	F2	F2
	厚み (mm)	0.13	0.20	0.13	0.20	0.20	0.20	0.20
	曲げ弾性率 (MPa)	1100	270	1100	270	270	270	270
補 強 層 #4		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
補強糸層 #5		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
外 皮 層 #4		有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

F1: エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ネオフロン EP521, ダイキン社製)

F2: フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11: ナイロン 11

*1: n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2: マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3: ナフトエ酸の 1-8-ジアザビシクロ (5-4-0) ウンデセン-7 塩

*4: エピクロルヒドリン製

*5: ポリエステル系製

【0066】

【表 7】

		実 施 例						
		32	33	34	35	36	37	38
内 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA6	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	—	20	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	エラストマー *2 (phr)	25	—	25	25	25	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	5	5	5	5	2	20	—
	水酸化カルシウム (phr)	5	—	—	—	—	—	2
	カルボン酸DBU塩 *3 (phr)	2	2	2	2	2	2	2
	厚み (mm)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
外 層	フッ素樹脂種類	F2	F2	F2	F2	F2	F2	F2
	厚み (mm)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	曲げ弾性率(MPa)	270	270	270	270	270	270	270
補 強 層 *4		有り	有り	無し	無し	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	—	—	0.9	0.9	0.9
補強糸層 *5		有り	有り	無し	無し	有り	有り	有り
外 皮 層 *4		有り	有り	無し	*6	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	—	1.8	0.9	0.9	0.9

F2：フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11：ナイロン11

PA6：ナイロン6

*1：n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2：マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3：ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

*4：エピクロルヒドリン製

*5：ポリエステル糸製

*6：クロロスルホン化ポリエチレン製 (実施例35のみ)

		実 施 例					
		39	40	41	42	43	44
内 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	エラストマー (phr) *2	25	25	25	25	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	—	2	2	5	5	5
	水酸化カルシウム (phr)	20	—	—	—	—	—
	カルボン酸DBU塩 *3 (phr)	2	0.5	10	2	2	2 *7
	厚み (mm)	0.80	0.80	0.80	0.50	0.90	0.80
外 層	フッ素樹脂種類	F2	F2	F2	F3	F4	F2
	厚み (mm)	0.2	0.2	0.2	0.50	0.10	0.20
	曲げ弾性率 (MPa)	270	270	270	100	1700	270
補 強 層 *4		有り	有り	有り	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
補強糸層 *5		有り	有り	有り	有り	有り	有り
外 皮 層 *4		有り	有り	有り	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9

F2 : フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

F3 : フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV200G, 3M社製)

F4 : エチレンとクロロトリフルオロエチレンとの共重合体 (ヘイラー500, アウジモント社製)

PA11 : ナイロン11

*1 : n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2 : マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3 : ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ (5・4・0) ウンデセン-7塩

*4 : エピクロロヒドリン製

*5 : ポリエステル系製

*7 : ソルビン酸の1・8-ジアザビシクロ (5・4・0) ウンデセン-7塩

		比較例			
		5	6	7	8
内層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	—	—	7.5	7.5
	エラストマー (phr) *2	—	—	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	—	25	5	—
	水酸化カルシウム (phr)	—	—	5	—
	カルボン酸DBU塩 *3 (phr)	—	15	—	5
	厚み (mm)	0.80	0.80	0.80	0.80
外層	フッ素樹脂種類	F2	F2	F2	F2
	厚み (mm)	0.20	0.20	0.20	0.20
	曲げ弾性率(MPa)	270	270	270	270
補強層 *4		有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.90	0.90	0.90	0.90
補強糸層 *5		有り	有り	有り	有り
外皮層 *4		有り	有り	有り	有り
	厚み (mm)	0.9	0.9	0.9	0.9

F2 : フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11 : ナイロン11

*1 : n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2 : マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3 : ナフトエ酸の1・8-ジアザビスクロ (5・4・0) ウンデセン-7塩

*4 : エピクロルヒドリン製

*5 : ポリエステル糸製

【0069】

【実施例45～48】つぎに、管状内層形成材料もしくは外層形成材料のいずれか一方にカーボンブラックを配合することにより、内層もしくは外層のいずれか一方の層に導電性を付与した燃料ホースを作製した。すなわち、下記の表10に示す材料および条件で、前記実施例25と同様の操作を行い、2層構造のホースを作製し

た。続いて、前記実施例25と同様にして5層構造の燃料ホースを作製した。また、繊維補強層はブレード編みによって形成した。上記導電性を付与した層の体積抵抗率は、JIS K 6911に準じて測定した。

【0070】

【表10】

(導電剤配合)

		実 施 例			
		45	46	47	48
内 層	ポリアミド樹脂種類	PA11	PA11	PA11	PA11
	可塑剤 (phr) *1	7.5	7.5	—	—
	エラストマー *2 (phr)	—	—	25	25
	酸化マグネシウム (phr)	5	5	5	5
	水酸化カルシウム (phr)	—	—	—	—
	加水酸DBU塩 *3 (phr)	2	2	2	2
	カーボンブラック (部)	—	—	5	8
	厚み (mm)	0.87	0.80	0.87	0.80
	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{12}	10^{12}	10^7	10^4
外 層	フッ素樹脂種類	F1	F2	F1	F2
	カーボンブラック (部)	5	8	—	—
	厚み (mm)	0.13	0.20	0.13	0.20
	曲げ弾性率 (MPa)	1100	270	1100	270
	体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^4	10^3	10^{12}	10^{12}
補 強 層 *4		有り	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	0.9	0.9
補強糸層 *5		有り	有り	有り	有り
外 皮 層 *4		有り	有り	有り	有り
厚み (mm)		0.9	0.9	0.9	0.9

F1: エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ネオフロンEP521, ダイキン社製)

F2: フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 (THV500G, 3M社製)

PA11: ナイロン11

*1: n-ブチルベンゼンスルホン酸アミド

*2: マレイン酸変性エチレンプロピレンゴム

*3: ナフトエ酸の1・8-ジアザビシクロ〔5・4・0〕ウンデセン-7塩

*4: エピクロヒドリン製

*5: ポリエステル系製

【0071】このようにして得られた実施例1~48品、比較例1~8品の燃料ホースについて、内層と外層の接着性、燃料透過性、シール性、柔軟性、機械的強度の各種特性について調べた。この結果を、後記の表11~表19に示す。なお、上記各特性は、下記の方法により調べた。

【0072】〔内層と外層の接着性〕接着性の試験は、JIS K 6301に準じておこなった。すなわち、図6に示すように、実施例品および比較例品の2層構造のホースを、長さ10mmとなるようにリング状に切断し、さらに長手方向に切開して試験サンプルとした。ついで、この試験サンプルの切開面から、内層11および外層12を剥離し、その剥離端を、引張試験機のつかみ治具に固定して、引張速度25mm/分で引張試験を行い、得られた荷重から上記二層間の剥離強度を求め、接

着性を評価した。なお、図において、Lは、試験サンプルの長さ10mmを表す。

【0073】〔燃料透過性〕まず、二種類の試験用混合ガソリンA、Bを準備した。混合ガソリンAは、メチルtert-ブチルエーテル (MTBE) /レギュラーガソリン=15/85 (体積混合比) の混合ガソリンであり、混合ガソリンBは、エタノール/レギュラーガソリン=10/90 (体積混合比) の混合ガソリンである。そして、これら混合ガソリンA、Bを燃料ホースに封入し、温度40℃で168時間放置した。ついで、新しい混合ガソリンに入替えた後、さらに40℃で72時間放置して、放置前後の重量変化から一日当たりのガソリン透過量を算出した。

【0074】〔シール性〕図7に示す形状の金属パイプ20に燃料ホースの先端口を外嵌した。この状態で、室

温(25℃)条件および熱老化(120℃×288時間放置)処理後の条件で燃料を0.49MPaで送液し、シール性を確認した。このシール性の確認は、燃料漏れの有無により行い、燃料漏れが無かったものを○、燃料が漏れたものを×で表した。

【0075】〔柔軟性〕図8に示すように、長さ1mの燃料ホース21を用いて輪を作り、その交叉部を手でもって、矢印方向に燃料ホース21を引っ張った。そして、さらにその輪の径を小さくしていき、燃料ホースが*

*キंकした時点のR部の輪の径を測定した。

【0076】〔機械的強度〕各実施例品および比較例品の2層構造の燃料ホースのポリアミド樹脂製外層または内層の引張強度および伸びを調べた。なお、この引張強度および伸びは、ASTM D 638に準じて測定した。

【0077】

【表11】

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
接着性 (N/mm)		1.8	2.0	1.9	2.1	2.0	2.4	2.5
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.14	0.15	0.13	0.13	0.14	0.13	0.14
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.58	0.64	0.57	0.59	0.64	0.64	0.65
シール性	室温時	○	○	○	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	キंक曲げR (mm)	50	40	40	30	25	30	30
機械的強度	引張強度 (MPa)	59	59	40	40	37	35	33
	伸び(%)	320	320	380	380	350	300	300

【0078】

※ ※ 【表12】

		実 施 例						
		8	9	10	11	12	13	14
接着性 (N/mm)		2.2	1.9	2.0	2.0	2.0	2.4	1.9
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.13	0.16	0.15	0.13	0.14	0.13	0.14
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.63	0.67	0.65	0.66	0.62	0.65	0.61
シール性	室温時	○	○	○	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	キंक曲げR (mm)	30	50	20	30	25	35	25
機械的強度	引張強度 (MPa)	36	33	37	37	39	32	39
	伸び(%)	330	300	350	350	370	280	360

【0079】

【表13】

		実 施 例					
		15	16	17	18	19	20
接着性 (N/mm)		2.3	1.7	2.2	2.4	2.0	2.2
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.15	0.14	0.14	0.17	0.13	0.12
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.62	0.67	0.66	0.69	0.60	0.59
シール性	室温時	○	○	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○	○	○
柔軟性	キンク曲げR (mm)	35	25	30	30	30	30
機械的強度	引張強度 (MPa)	33	38	34	37	37	37
	伸び (%)	300	330	320	350	350	340

【0080】

【表14】

		実 施 例			
		21	22	23	24
接着性 (N/mm)		1.8	2.0	1.9	2.1
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.14	0.15	0.13	0.13
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.58	0.64	0.57	0.59
シール性	室温時	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○
柔軟性	キンク曲げR (mm)	55	45	45	35
機械的強度	引張強度 (MPa)	61	63	45	45
	伸び (%)	290	280	350	340

【0081】

20 【表15】

		実 施 例						
		25	26	27	28	29	30	31
接着性 (N/mm)		1.8	2.0	1.9	2.1	2.0	2.4	2.5
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.14	0.15	0.13	0.13	0.14	0.13	0.14
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.58	0.64	0.57	0.59	0.64	0.64	0.65
シール性	室温時	○	○	○	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	キンク曲げR (mm)	50	40	40	30	25	30	30
機械的強度	引張強度 (MPa)	59	59	40	40	37	35	33
	伸び (%)	320	320	380	380	350	300	300

【0082】

* * 【表16】

		実 施 例						
		32	33	34	35	36	37	38
接着性 (N/mm)		2.2	1.9	2.0	2.0	2.0	2.4	1.9
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.13	0.16	0.15	0.13	0.14	0.13	0.14
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.63	0.67	0.65	0.66	0.62	0.65	0.61
シール性	室温時	○	○	○	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	キンク曲げR (mm)	30	50	20	30	25	35	25
機械的強度	引張強度 (MPa)	36	33	37	37	39	32	39
	伸び (%)	330	300	350	350	370	280	360

【0083】

【表17】

		実 施 例					
		39	40	41	42	43	44
接着性 (N/mm)		2.3	1.7	2.2	2.4	2.0	2.2
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.15	0.14	0.14	0.17	0.13	0.12
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.62	0.67	0.66	0.69	0.60	0.59
シール性	室温時	○	○	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○	○	○
柔軟性	キンク曲げR (mm)	35	25	30	30	30	30
機械的強度	引張強度 (MPa)	33	38	34	37	37	37
	伸び (%)	300	330	320	350	350	340

【0084】

【表18】

		実 施 例			
		45	46	47	48
接着性 (N/mm)		1.8	2.0	1.9	2.1
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.14	0.15	0.13	0.13
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.58	0.64	0.57	0.59
シール性	室温時	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○
柔軟性	キンク曲げR (mm)	55	45	45	35
機械的強度	引張強度 (MPa)	61	63	45	45
	伸び (%)	290	280	350	340

【0085】

20 【表19】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
接着性 (N/mm)		0	2.6	1.8	1.7	0	2.6	1.8	1.7
燃料透過性	混合ガソリンA (g/本/day)	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14	0.13	0.14
	混合ガソリンB (g/本/day)	0.68	0.57	0.60	0.62	0.68	0.57	0.60	0.62
シール性	室温時	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱老化後	○	○	○	○	○	○	○	○
柔軟性	キンク曲げR (mm)	60	40	25	30	60	40	25	30
機械的強度	引張強度 (MPa)	89	53	40	36	89	53	40	36
	伸び (%)	410	140	310	340	410	140	310	340

【0086】上記表11～表19から、全実施例品の燃料ホースは、内層と外層の接着性に優れていることがわかる。このことから、本発明の燃料ホースは、プラズマ処理等の特殊な接着処理や接着剤を用いた接着処理を施さなくても、優れた構造強度を有し、複雑な工程を経ることなく簡単に製造することができるといえる。また、全実施例品の燃料ホースは、ポリアミド樹脂製外層、あるいはポリアミド樹脂製内層において、特殊な添加剤の配合割合が適正範囲であるため、ポリアミド樹脂製の層の機械的強度に優れていた。そして、全実施例品の燃料ホースは、そのフッ素樹脂製内層、あるいはフッ素樹脂製外層の曲げ弾性率が適正な範囲に設定されているため、シール性、柔軟性および燃料透過性に優れていた。

【0087】これに対し、上記表19から、比較例1、5品の燃料ホースは、ポリアミド樹脂に特殊な添加剤を配合していないため、内層と外層とが接着しなかった。また、比較例2、6品の燃料ホースは、特殊な添加剤の配合割合が、適正範囲外となっているため、ポリアミド樹脂製外層の機械的強度が悪かった。そして、比較例3、4、7、8品の燃料ホースは、特殊な金属の酸化物等とカルボン酸DBU塩とを併用していないため、これら特殊な添加剤の配合を除いて上記比較例3、7品と同じ構成の実施例5、29品等の燃料ホースと比較して、接着性が悪かった。

【0088】

【発明の効果】以上のように、本発明の燃料ホースは、フッ素樹脂製管状内層の外周面に、2種類の特殊な添加剤(A)および(B)を配合したポリアミド樹脂を用いて外層を直接積層形成している。この特殊な添加剤を配合したポリアミド樹脂は、プラズマ処理等の特殊な接着処理やこれに続いて行われる接着剤を用いた接着処理をフッ素樹脂に施す必要がなく、通常の押出工程を経るこ

とにより、フッ素樹脂へ強固に接着する。したがって、本発明の燃料ホースは、本来の性能を損なうことなく、従来の燃料ホースの製造で必要であった特殊な接着処理工程および接着剤による接着工程の2工程を省略して製造することが可能となる。そして、上記特殊なポリアミド樹脂を用いたポリアミド樹脂製層とフッ素樹脂製層とが強固な接着性を有するという点から、上記特殊なポリアミド樹脂製の管状内層の外周面に、フッ素樹脂製外層を形成した構成を備えた燃料ホースにおいても上記と同様の効果を奏する。この結果、本発明の燃料ホースは、従来品と同じ高性能を維持し、かつ従来品と比べて極めてコストが低いものとなる。

【0089】特に、上記形成材料からなる管状内層もしくは外層のいずれか一方の層に導電性を付与することにより、ホース内の燃料の流動により生ずる静電気に起因したスパークの発生による車両火災の発生を防止することが可能となる。

【0090】そして、本発明の燃料ホースにおいて、特定範囲の曲げ弾性率のフッ素樹脂を用いて管状内層、あるいは外層を形成すれば、燃料ホースの可撓性が優れるようになる。このような燃料ホースは、任意の形状に沿って配管することが可能であるため、自動車のエンジンルーム等の複雑な配管箇所への取り付けが容易になる。また、このような燃料ホースは、シール性に優れ、金属パイプ等の他の配管部材と強固に嵌合して連結するため、高圧力で燃料を送液しても、嵌合部(連結部)での燃料の漏出や、燃料ホースの離脱等の事故が発生することがなくなる。さらに、本発明の燃料ホースに用いられる特殊な添加剤を配合したポリアミド樹脂(樹脂組成物)は、フッ素樹脂との接着性に優れるばかりでなく、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性、成形性等というポリアミド樹脂本来の特性も備えるものである。したがって、こ

の樹脂組成物は、本発明の燃料ホースの製造の用途の他、フッ素樹脂とポリアミド樹脂とを接着して製造されるシート状品やフィルム状品等のその他各種の樹脂製品に適用することもできる。この樹脂組成物の適用により、樹脂製品の製造効率を向上させ、コストの低減に寄与することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料ホース（第1の燃料ホース）の構成を示す説明図である。

【図2】本発明の燃料ホース（第1の燃料ホース）のその他の構成を示す説明図である。

【図3】本発明の燃料ホース（第1の燃料ホース）のその他の構成を示す説明図である。

*

*【図4】本発明の燃料ホース（第1の燃料ホース）のその他の構成を示す説明図である。

【図5】従来の燃料ホースの構成を示す説明図である。

【図6】接着性試験において使用する試験サンプルの説明図である。

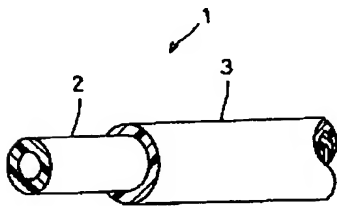
【図7】シール性を試験する際に使用する金属パイプの説明図である。

【図8】キック性を調べる状態を示す説明図である。

【符号の説明】

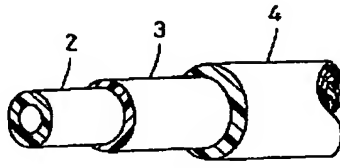
- 1 燃料ホース
- 2 管状内層
- 3 外層

【図1】

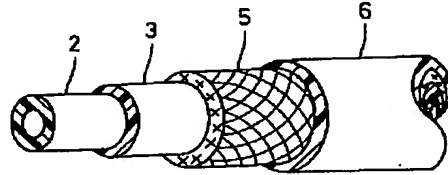


- 1: 燃料ホース
- 2: 管状内層
- 3: 外層

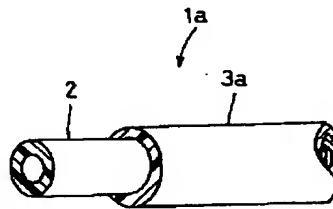
【図2】



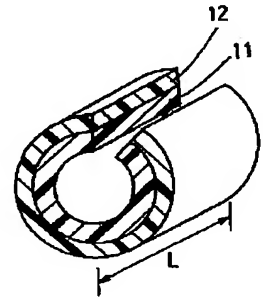
【図3】



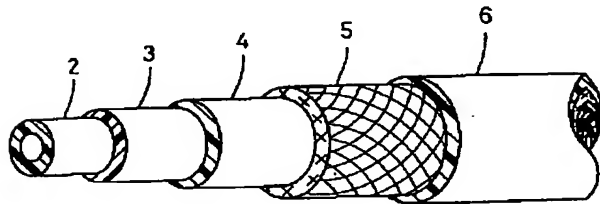
【図5】



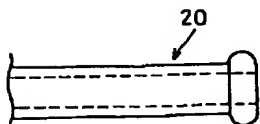
【図6】



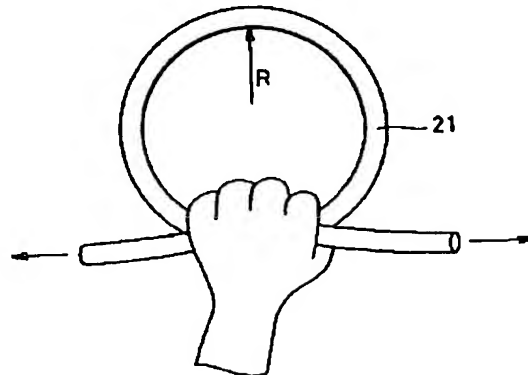
【図4】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. [°]	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/30		D 9349-4F		
27/34		9349-4F		
C 0 8 K 3/22	K K R			
5/34	K K Z			
F 1 6 L 11/04				
11/08	B			

(72)発明者 小玉 勉
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600 東海
ゴム工業株式会社内